

5-50338

Abstract

PURPOSE: To reduce the thermal expansion coefficient and to enhance the resistance to thermal shock of the titled catalytic body by depositing a catalytic component on a cordierite ceramic honeycomb structure which has been treated with an acid and then heat-treated at 600-1,000 deg.C.

CONSTITUTION: A cordierite ceramic honeycomb structure is treated with an acid. In the acid treatment, a mineral acid such as HCl and H₂SO₄ is preferably used in consideration of the cost, a 1-5N acid is used and the treatment is preferably carried out at about 50-100 deg.C. Consequently, a structure having $\geq 5 \text{ m}^2/\text{g}$ specific surface, $\geq 100 \text{ kg/cm}^2$ compressive strength and $\leq 1.0 \times 10^{-6} / \text{deg.C}$ thermal expansion coefficient at 40-80 deg.C is obtained. The structure is heat-treated at 600-1,000 deg.C and then a metallic catalytic component such as Pt, Pd and Rh is deposited. Meanwhile, the catalytic component can be deposited after acid treatment, then the structure is heat-treated at 600-1,000 deg.C and the same objective can be achieved.

⑫ 特許公報(B2)

平5-50338

⑬ Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号
B 01 J 21/16	A	8017-4G
B 01 D 53/36	H	9042-4D
	1 0 4 A	9042-4D
	1 0 4 Z	9042-4D
	1 0 4 A	8017-4G
B 01 J 23/40		
32/00		
35/04	3 0 1 P	7821-4G
	3 0 1 M	7821-4G
37/02	1 0 1 A	7821-4G

⑭公告 平成5年(1993)7月28日

発明の数 2 (全6頁)

⑮発明の名称 コージェライト質セラミックハニカム構造触媒体の製造方法

⑯特 願 昭60-143836

⑰公 開 昭62-4441

⑱出 願 昭60(1985)7月2日

⑲昭62(1987)1月10日

⑳発 明 者 山 田 俊 一 愛知県名古屋市千種区御影町2丁目35番地の2
 ㉑発 明 者 浜 中 俊 行 三重県鈴鹿市南若松町429の50番地
 ㉒出 願 人 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
 ㉓代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名
 ㉔審 査 官 中 田 と し 子

1

2

㉕特許請求の範囲

1 コージェライト質セラミックハニカム構造体を酸処理し、次いで600℃～1000℃で熱処理した後触媒成分を担持させることを特徴とするコージェライト質セラミックハニカム構造触媒体の製造法。

2 上記コージェライト質セラミックハニカム構造触媒体の比表面積が5 ml/g以上で該ハニカム構造触媒体の流路方向の圧縮強度が100kg/cm²以上でかつ40℃～800℃での熱膨脹係数が1.0×10⁻⁶/℃以下である特許請求の範囲第1項記載のコージェライト質セラミックハニカム構造触媒体の製造法。

3 担持触媒が自動車排気ガス浄化用の酸化触媒又は三元触媒或いは産業用脱臭触媒である特許請求の範囲第1項または第2項記載のコージェライト質セラミックハニカム構造触媒体の製造法。

4 コージェライト質セラミックハニカム構造体を酸処理し、次いで触媒成分を担持した後600℃～1000℃で熱処理することを特徴とするコージェライト質セラミックハニカム構造触媒体の製造法。

5 上記コージェライト質セラミックハニカム構

造触媒体の比表面積が5 ml/g以上で該ハニカム構造触媒体の流路方向の圧縮強度が100kg/cm²以上でかつ40℃～800℃での熱膨脹係数が1.0×10⁻⁶/℃以下である特許請求の範囲第4項記載のコージェライト質セラミックハニカム構造触媒体の製造法。

6 担持触媒が自動車排気ガス浄化用の酸化触媒又は三元触媒或いは産業用脱臭触媒である特許請求の範囲第3項または第4項記載のコージェライト質セラミックハニカム構造触媒体の製造法。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はコージェライト質のセラミックハニカム構造触媒体の製造法に関する。

更に詳しくは、本発明は触媒担持工程に於いてγ-Al₂O₃等によるウオツシユコートが必要としない、低膨脹で耐熱衝撃性に優れたコージェライト質セラミックハニカム構造触媒体の製造法に関するものである。

なお、ウオツシユコートとは触媒活性に必要な比表面積を得るために行う担体材質表面への高比表面積材料のコーティングのことである。

(従来技術)

コーゼライト質のセラミックハニカム構造体は低膨脹で耐熱衝撃特性に優れ、しかも耐熱性が高いため自動車用触媒担体として広く使用されている。

コーゼライト質セラミックハニカム構造体を触媒担体を使用するには、特公昭56-27295号公報で開示されているように、通常ハニカム構造を構成する隔壁の表面を γ -アルミナ等でウオツシユコートし、触媒成分の吸着表面積を $5 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度とした後、触媒成分を含有する溶液中に浸漬し、触媒を担持させる方法がとられている。この時 γ -アルミナと、触媒成分を同時に担持させることもある。

γ -アルミナ等でウオツシユコートが必要とする理由は一般にコーゼライト質等のセラミックハニカム構造体の比表面積が $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下と極めて小さく、そのままで触媒担体として使用すると触媒活性が低く、また高温雰囲気中で触媒貴金属の焼結が速かに起り活性が極めて小さくなるためである。

γ -アルミナ等でウオツシユコートされたコーゼライト質ハニカム構造体の欠点として、 γ -アルミナによるコーティング量に応じて触媒担体に必要とする比表面積は得られるものの重量が増加すること、高熱膨脹性の γ -アルミナで表面をコーティングするためコーゼライト質の低膨脹性が損われ大巾な耐熱衝撃性劣化が起ること、また高価な γ -アルミナ等を用いしかも浸漬担持、焼付工程等多くの工数を必要としコストアップになることがあげられる。

一方特開昭49-129704号公報及び米国特許第3958058号公報に開示されているようにコーゼライト質ハニカムを HNO_3 、 HCl 及び H_2SO_4 等の $1 \sim 5\text{N}$ の強酸水溶液に浸漬し、部分的に MgO 、 Al_2O_3 成分を溶出させることにより大巾に熱膨脹が低下し耐熱衝撃特性が向上することが知られている。この場合重量減少に対応して強度が低下すること及び 1000°C 以上で長時間熱処理することにより酸処理前と同じレベルにまで熱膨脹係数(CTE)が上昇すること等の欠点を有している。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的とするところは下記の点にある。

- (1) コーゼライト質ハニカム構造触媒体の耐熱衝撃性の向上

- (2) 高価な γ -アルミナ及び工数の多い γ -アルミナコーティング工程を不要とする新しいハニカム触媒体製造プロセスを供給すること

- (3) γ -アルミナコーティングされた触媒体と同程度の熱安定性を有するコーゼライトハニカム構造触媒体を得る製法を供給すること。

(問題点を解決するための手段)

本発明は以上の問題点を解決するためになされたもので、コーゼライト質セラミックハニカム構造体を酸処理し、次いで $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ で熱処理した後触媒成分を担持させることを特徴とするコーゼライト質セラミックハニカム構造触媒体の製造法にある。

また本発明は、コーゼライト質セラミックハニカム構造体を酸処理し、次いで触媒成分を担持した後 $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ で熱処理することを特徴とするコーゼライト質セラミックハニカム構造触媒体の製造法にある。

本発明はコーゼライト質セラミックハニカム構造体を酸処理し次いで触媒成分を担持させた後 $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ で熱処理してもその目的が達せられる。

本発明の製造法で得られたコーゼライト質セラミックハニカム構造触媒体はその比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上で、ハニカム構造触媒体の流路方向の圧縮強度が $100 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 以上でかつ $40^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ での熱膨脹係数が $1.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とする。

本発明の担持触媒は自動車排気ガス浄化用の酸化触媒又は三元触媒或いは産業用脱臭触媒を使用するものである。

(作用)

本発明者らはコーゼライト質ハニカム構造体の酸処理により熱膨脹低下がなされる以外に大巾に比表面積が増加することに注目した。この比表面積増加は MgO 、 Al_2O_3 の選択的溶出より残される高珪酸質成分に対応するものと考えられる。

触媒担持に必要なとする高比表面積を得るための酸処理条件としては、酸の種類に制限はないが HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 等の鉱酸がコストと効果の面で好ましい。処理時間と比表面積の関係は正相関を示し効率の面から $1 \sim 5\text{N}$ の濃度、 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 程度の温度で処理することが好ましい。 1N の HNO_3 、 HCl 、 H_2SO_4 で 90°C 、3時間の処理で触

媒担体として好ましい $20\text{ m}^2/\text{g}$ のレベルに達する。

酸処理の方法は循環する高温酸性水溶液に浸漬するのが一般的であるが効率のよい方法であれば特に制限はない。

本発明に使用するコージエライト質ハニカムセラミックスは γ -アルミナコーティングして用いられる通常の低膨脹コージエライト質ハニカム構造体が好ましい。即ち、特開昭53-82822号公報、特開昭50-75611号公報に開示されているものと
10 同様な壁厚 $100\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ 、1インチ平方あたりのセル数30~600セルの一体形状のハニカム構造体で約20~50%の気孔率、 40°C から 800°C の $\text{CTE } 1.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下のものである。コージエライト質材質はできる限りコージエライト結晶量
15 が多く、ガラス成分が少ない即ちコージエライト結晶量90%以上のものが酸処理により高比表面積となるので好ましい。

しかしながら熱膨脹係数を特に問題としない産業用触媒体等の場合、コージエライトームライト、コージエライトーアルミナ、コージエライトージルコニア等のコージエライトを基体とした複
20 合系材質でも本発明を適用できる。

一方一般的にこの酸処理で得られる高比表面積は、第1図の未熱処理品に示すように 600°C 以上の加熱により急減に低下する欠点がある。第1図は加熱温度と比表面積との関係を示す特性図であり、各温度に夫々1時間保持した場合を示す。

この 600°C 以上の加熱に対する比表面積低下及び 1000°C 以上での長時間等温加熱でのCTE上昇現象を制御するため、本発明者らは種々の熱処理条件を検討し比表面積の安定化及びCTE安定性を改良することに成功した。第1図の曲線C、Dは本発明により酸処理したものの比表面積を示す。

本発明において、熱処理は $600^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $650^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ で0.5時間ないし10時間保持することにより達成される。昇温スケジュールは $10^\circ\text{C}/\text{時}\sim 200^\circ\text{C}/\text{時}$ と特に制限はないが冷却スケジュールは早い方が好ましく製品に損傷
40 を与えない程度の急冷処理が望ましい。

熱処理を 600°C 以上に限定する理由は 600°C 未満の熱処理では実使用中の比表面積の低下をまねき触媒活性低下をきたすからであり、 1000°C を越え

る温度では熱処理により比表面積が大巾に低下してしまい、比表面積の高温安定性は得られるものの触媒活性に問題ができるためである。

冷却スケジュールが早い方が好ましい理由としては現在よく解明されていないが、高珪酸成分相の部分的な極微細結晶化等が促進されるためと考えられる。

熱処理に使用する炉は特に制限はなく、電気炉、ガス炉、大型連続炉等が使用できる。

1000°C 以上の温度での等温長時間エージングに対しては $600^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ の短時間熱処理により非晶質の高珪酸相が熱膨脹に有害なクリストバライト以外の準安定結晶相に一部変化するため、若干の熱膨脹上昇はあるものの上昇率が大巾に改善さ
15 れる。

さらに熱処理を実施することにより等温長時間エージングに寸法安定性も改良される。

触媒担持工程は、例えば自動車排ガス用触媒としてPt、Pd、Rh等の貴金属を担持する場合は、塩化白金酸水溶液等の貴金属触媒成分、さらに
20 CeO_2 等の希土類酸化物を含むスラリーに酸処理、熱処理を実施したコージエライト質ハニカム構造体を浸漬し、余剰溶液をエアー等で除去し、乾燥もしくは 600°C 以下の温度で焼付ける工程等が使用できる。

本発明に使用する触媒はPt、Pd、Rh等の貴金属を基体とした三元触媒、酸化触媒、脱臭触媒、Mn、Fe、Cu等の卑金属触媒を同様な担持方法で担持することができる。

また本発明では酸処理後の高比表面積状態のコージエライト質ハニカム表面に触媒成分を担持し、次いで $600^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ の熱処理工程を行うことができる。但しこの場合Pt等の貴金属揮散等担持触媒のロスがでるため比較的低温度 900°C 以下
35 の温度で熱処理することが好ましい。

本発明で得られたハニカム触媒の特性については、酸処理によりコージエライト質ハニカム構造体は高比表面積、低膨脹が得られるが欠点として機械的強度低下を起こすため、酸処理の条件として自動車排ガス浄化用触媒の場合触媒容器にキャ
40 ンニングする際に必要な耐圧強度 $100\text{ kg}/\text{cm}^2$ （流路方向）以上を保つため例えば 1.5N 、 90°C 、 HNO_3 処理で8時間以内処理に留めることが望ましい。

本発明のコージエライト質セラミツクハニカム構造触媒体においては、 γ -アルミナを担持しないため、本発明の製造方法によると極めて低膨脹の触媒体の製造が可能である。

例えばコージエライト質ハニカム構造体の40℃から800℃までの熱膨脹係数 (CTE) が $0.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ レベルであつても高熱膨脹の γ -アルミナ担持により担持方法を改良しても $1.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の低いCTEを得ることは困難であつたが、本発明では酸処理による低膨脹も寄与し触媒体で $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下のCTEが可能となつた。

本発明においては、比表面積は担持した触媒の活性と重大な関係があるため少なくとも $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上好ましくは $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上になるよう酸処理、熱処理条件を制御する必要がある。

(実施例)

実施例 1

セル壁厚 $150 \mu\text{m}$ 1 平方インチあたりのセル数 400、四角形セル形状の直径 4.16 インチ×長さ 4 インチの円筒形のコージエライト質ハニカム構造体をそれぞれの酸処理条件で処理した時の比表面積*

第 1 表

No.	本発明					参考例		
	A	B	C	D	E	F	G	H
熱処理条件*(電気炉)	$600^{\circ}\text{C} \times 4\text{時間}$	$650^{\circ}\text{C} \times 4\text{時間}$	$800^{\circ}\text{C} \times 2\text{時間}$	$900^{\circ}\text{C} \times 1\text{時間}$	$1000^{\circ}\text{C} \times 0.5\text{時間}$	$550^{\circ}\text{C} \times 6\text{時間}$	$1050^{\circ}\text{C} \times 0.5\text{時間}$	酸処理なし γ -アルミナコーティング品
熱処理後の比表面積 (m^2/g)	32	28	15	11	8	34	4	12
熱処理後のCTE $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 40~800℃	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	1.4
800℃×100時間等温エージング後	比表面積 (m^2/g)	10	12	12	9	5	1	3
	CTE ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	1.5

* 昇温 $200^{\circ}\text{C}/\text{時間}$
冷却 2時間以内で冷却

実施例 3

実施例 2 の熱処理品 A~H について Pd 触媒をそれぞれハニカム構造体容積に対して $2 \text{ g}/\ell$ になるように担持し第 2 表に示す条件で C_2H_4 ガス

*積、圧縮強度の測定結果を第 2 図、第 3 図に示す。

圧縮強度は直径 1 インチ×長さ 1 インチのサンプル、比表面積は BET 法 (N_2 吸着) で測定した。第 2 図、第 3 図は処理時間と比表面積と圧縮強度との関係を示す特性図である。

実施例 2

セル壁厚 $150 \mu\text{m}$ 1 平方インチあたりのセル数 400、四角形セル形状の直径 4.16 インチ×長さ 4 インチの円筒形のコージエライト質ハニカム構造体を 90°C 、 2N 、 HNO_3 水溶液に 3 時間浸漬し酸処理を実施した後、それぞれ第 1 表に示す熱処理条件で熱処理を実施した。

熱処理後の比表面積、40℃から800℃までの熱膨脹係数 (CTE) 及び800℃での100時間等温エージング後の比表面積、CTEを測定した。その結果を第 1 表に示す。尚酸処理後の比表面積は $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 、CTE $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ($40^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$) であつた。また、未熱処理と本発明 C、D の加熱時の比表面積の変化を第 1 図に示す。

の転化率及び電気炉取出しによる耐熱衝撃性を測定した。測定結果も第 2 表に示す。

一方及び J は実施例 2 の未熱処理品に同じ Pd 触媒を担持し、それぞれ B 及び C と同じ熱処理条

件を施したサンプルである。

第 2 表

		本発明					参考例			本発明	
No.		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
250℃ ²¹ C ₃ H ₈ 転 化率 (%)	フレッシュ品	92	89	85	81	73	92	25	90	88	81
	800℃×100時 間エージング 品	71	76	73	68	51	7	23	62	68	64
耐熱衝撃特性 ²² クラック発生温 度 (°C)		850	850	850	850	800	850	800	600	850	800

*1 サンプル形状 直径1インチ×長さ2インチ 空間速度; 5000H⁻¹

C₃H₈ 濃度 800ppm

*2 電気炉中に20分放置し室温に取出した後のクラックの有無 50℃ステップアップ、サンプル
形状直径4.16インチ×長さ4インチ

1 発明の効果

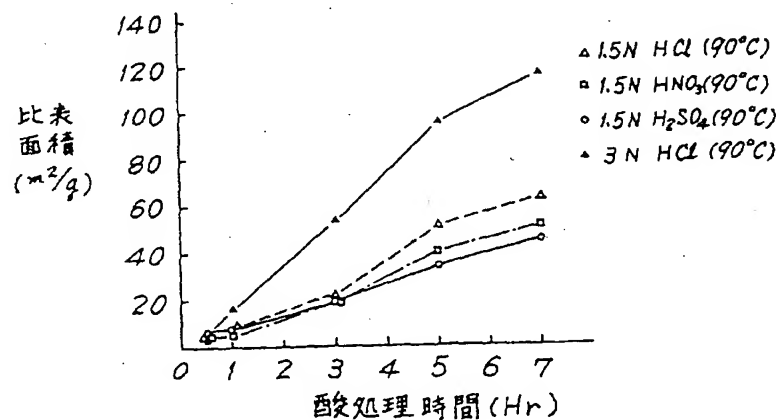
- (1) 比表面積の増加により触媒担体の担持工程であるウオッシュコート（γ-アルミナ担持）工程が不要となり、作業工程の大巾な短縮が図れる。
- (2) 熱膨張係数の大巾な低下、γアルミナコーティングを不要とするため触媒体が軽量化し耐熱衝撃性の大巾な向上が得られる。

(3) 酸処理コージエライトの欠点であつた熱安定性が改善される。

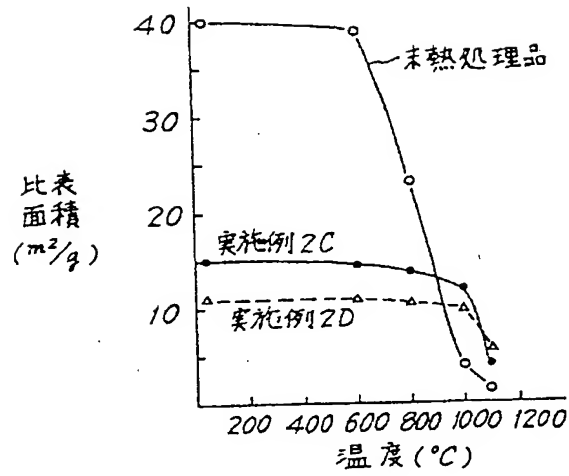
図面の簡単な説明

第1図は比表面積の熱安定性を示す図、第2図は酸処理時間と比表面積との関係を示す図、第3図は酸処理時間と圧縮強度との関係を示す図である。

第2図



第1圖



第3圖

